

三尖杉属植物的生物碱研究及其化学分类问题

朱 太 平

(中国科学院植物研究所)

摘 要

本文根据近年对于三尖杉属植物的生物碱化学研究,并联系到有关本属的其他化学成分、形态解剖、分类、化石和地理分布等资料,讨论了本属植物的分类学问题。

三尖杉科 *Cephalotaxaceae* 植物,仅1属,共8种,2—3变种,主产东亚,绝大部分是我国的特产。

本属植物的化学成分研究,开始得较晚。最早是在1954年,Wall^[48]初次报道了这属植物含有生物碱。继之,Pál Greguso在解剖观察本属植物木材构造时,发现某些薄壁细胞中含有类树脂状的萜类化合物。1958年沢田德之助指出^[40],本属植物含有多种双黄酮类化合物 *biflavones*。同年,在我国出版的《河南经济植物志》中,记载了本属植物的种子含油量和树皮鞣质含量。1963年 Paudler^[38]从日本核果粗榧 *Cephalotaxus drupacea* Sieb. et Zucc. 和三尖杉 *C. fortunei* Hook f. 的枝叶中首次分离得一种结晶形生物碱,定名为粗榧碱 *cephalotaxine*,5年后,Powell 和 Abrahan 等^[41]通过核磁共振谱和X-射线晶体研究,才把这个生物碱的结构式确定下来。随后 Powell 等^[41]又从日本核果粗榧 *C. harringtonia* var. *drupacea* 中分得4种低含量的酯类生物碱,通过动物瘤谱实验表明,这些酯类生物碱对于小鼠淋巴细胞白血病 P_{388} 和 L_{1210} 模型有显著的活性。

1971年,我们和一些单位在筛选抗癌药物过程中,也发现三尖杉属植物的总生物碱有一定的抑瘤效果。从1972年以来全国三尖杉研究协作组,通过对我国三尖杉属植物的生物碱的化学分离与大量药理研究及临床试用观察,证明国产的三尖杉、粗榧 *C. sinensis* (Rehd. et Wils.) Li、海南粗榧 *C. hainanensis* Li 和篦子三尖杉 *C. oliveri* Mast. 四个种所含的酯类生物碱,主要是三尖杉酯碱和高三尖杉酯碱,对人体非淋巴系统白血病,特别是急性粒细胞白血病和单核型细胞白血病有较好的疗效^[5]。在1977年9月的鉴定会上,与会代表一致认为,这是一类新型的抗癌药物。

几年来,在协作单位的合作与共同努力下,我们已对上述我国产的本属四个种的样品,包括不同产地、不同部位(如小枝、叶、树干、树皮和根等)、不同采集时期的样品,进行了生物碱的分离鉴定与板层析对比,到目前为止,先后分得16种已知结构的生物碱和3—4种新生物碱。

近年来, Powell 等^[41]又从日本冠柱粗榧(栽培型) *C. harringtonia* cv. *fastigiata* (Carr.) Rehd. 中分离得多种生物碱。1973年 Paudler^[39]和浅田昌三等^[41],也从日本粗榧中分离到多种生物碱。此外, Powell 及古川宏等^[43]又对我国产的台湾三尖杉 *C. wilsoniana* Hayata 进行了生物碱的分离和鉴定。至此,对本属的8个种(包括变种在内),除产于我国西南部的西双版纳三尖杉 *C. mannii* Hook. f. 和贡山三尖杉 *C. lanceolata* Feng 两个局限

分布种外,都已作过了生物碱的分离和鉴定,从中共分离得二十多种生物碱,其中正式确定结构的生物碱计 21 种。

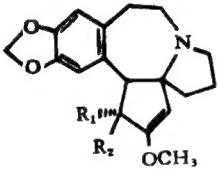
1974 和 1975 年间, Makolajczak 等^[35]、Weinreb^[50] 和 Semmelhack 等^[43]、Parry、Schwab^[37]、Battersby 与 Powell 等^[37], 以及我国的学者, 曾相继对三尖杉属植物中所含的粗榧碱、施汉墨碱和几种酯碱等多种生物碱, 进行了化学合成或半合成及生物合成等方面的研究。

上述研究, 为我们探讨本属植物的生物碱及有关化学分类学问题, 提供了必要的资料。本文就是依据已确定结构的 21 种生物碱在本属 6 个种中的分布, 并联系到其他有关研究资料, 对本属(科)的分类学问题所作的初步探讨。

一、三尖杉属植物生物碱的类型及其在各个种中的分布

三尖杉属植物的生物碱分两大类(表 1)。

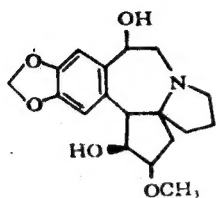
表 1 三尖杉属植物生物碱类型

粗榧碱类的生物碱 (I—VI 型) Cephalotaxine type alkaloids	
I-型: 粗榧碱(包括非酯碱和酯碱)	酯碱 (4) — (7)
	(4) 三尖杉酯碱 harringtonine $C_{28}H_{37}NO_4$ $\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \\ \quad \\ R_1-CH_3-C-(CH_2)_2-C-CH_2CO_2CH_3; R_2=H \\ \quad \\ CH_3 \quad CO_2^- \end{array}$
非酯碱 (1) — (3)	(5) 高三尖杉酯碱 homoharringtonine $C_{29}H_{39}NO_4$ $\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \\ \quad \\ R_1-CH_3-C-(CH_2)_3-C-CH_2CO_2CH_3; R_2=H \\ \quad \\ CH_3 \quad CO_2^- \end{array}$
(1) 粗榧碱 cephalotaxine $C_{18}H_{21}NO_4$ $R_1=OH; R_2=H$	(6) 异三尖杉酯碱 isoharringtonine $C_{28}H_{37}NO_4$ $\begin{array}{c} H \quad \text{OH} \quad \text{OH} \\ \quad \quad \\ R_1-CH_3-C-(CH_2)_2-C-C-CHCO_2CH_3; R_2=H \\ \quad \quad \\ CH_3 \quad CO_2^- \end{array}$
(2) 3-表粗榧碱 3-epicephalotaxine $C_{18}H_{21}NO_4$ $R_1=H; R_2=OH$	(7) 去氧三尖杉酯碱 deoxyharringtonine $C_{28}H_{37}NO_3$ $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ R_1-CH_3CH(CH_2)_2-C-CH_2CO_2CH_3; R_2=H \\ \quad \\ CH_3 \quad CO_2^- \end{array}$
(3) 乙酰粗榧碱 acetyl-cephalotaxine $C_{20}H_{23}NO_5$ $R_1=CH_3CO; R_2=H$	

续 表

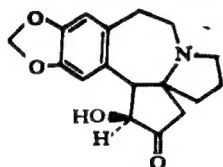
粗榧碱类的生物碱 (I—VI型)
Cephalo taxine type alkaloids

II-型: 羟基粗榧碱



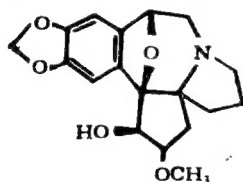
(8) 羟基粗榧碱
hydroxy-cephalotaxine
 $C_{18}H_{21}NO_3$

III-型: 去甲基粗榧碱



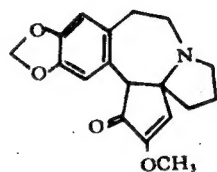
(9) 去甲基粗榧碱
demethyl-cephalotaxine
 $C_{17}H_{19}NO_4$

IV-型: 桥氧粗榧碱



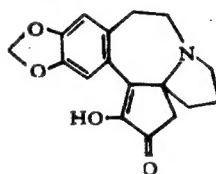
(10) 桥氧三尖杉碱
drupacine
 $C_{18}H_{21}NO_3$

V-型: 粗榧酮碱



(11) 粗榧酮碱
cephalotaxinone
 $C_{18}H_{19}NO_4$

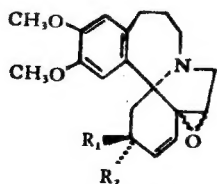
VI-型: 去甲基粗榧酮碱



(12) 去甲基粗榧酮碱
demethyl-cephalotaxinone
 $C_{17}H_{17}NO_4$

高刺桐类生物碱 (VII—X 型)
Homoerythrina type alkaloids

VII-型: 台湾三尖杉碱(13)—(14)



(13) 台湾三尖杉碱
wilsonine
 $C_{20}H_{25}NO_4$
 $R_1=OCH_3; R_2=H$

(14) 3-表台湾三尖杉碱

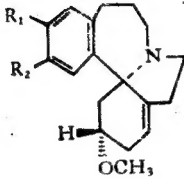
3-epi wilsonine

 $C_{20}H_{25}NO_4$ $R_1=H; R_2=OCH_3$

续 表

高刺桐类生物碱 (VII-X 型)
Homoerythrina type alkaloids

VIII-型: 施汉墨碱 B(15)–(17)



(15) 施汉墨碱 B

schelhammericine B

 $C_{19}H_{23}NO_3$ $R_1=OCH_3; R_2=OH$

(16) 3-表施汉墨碱

3-epischelhammericine

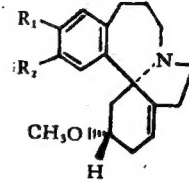
 $C_{19}H_{23}NO_3$ $R_1 + R_2 = OCH_2O$

(17) 三尖杉属 VI

cephalotaxus alkaloid VI

 $C_{20}H_{27}NO_4$ $R_1=R_2=OCH_3$

IX-型: 施汉墨碱(18)–(20)



(18) 施汉墨碱

schelhammericine

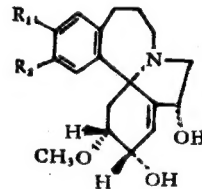
 $C_{19}H_{23}NO_3$ $R_1 + R_2 = OCH_2O$

(19) 三尖杉属碱 II

cephalotaxus alkaloid II

 $C_{19}H_{23}NO_3$ $R_1=OH; R_2=OCH_3$ (20) 三尖杉属碱 III
cephalotaxus alkaloid III $C_{20}H_{27}NO_4$ $R_1=R_2=OCH_3$

X-型: 三尖杉碱



(21) 三尖杉碱

cephalofortuneine

 $C_{20}H_{27}NO_3$ $R_1=R_2=OCH_3$

一类是以粗榧碱为母核的粗榧碱类生物碱 cephalotaxine type alkaloids, 这类生物碱有 12 种。按其结构差异, 又可分为 6 型, 即: I-型的粗榧碱, 其中包括非酯碱和酯碱两类, 前者有粗榧碱 cephalotaxine (1)、3-表粗榧碱 3-epicephalotaxine (2) 和乙酰粗榧碱 acetyl-cephalotaxine (3) 三种, 后者有三尖杉酯碱 harringtonine (4)、高三尖杉酯碱 homoharringtonine (5) 异三尖杉酯碱 isoharringtonine (6) 和去氧三尖杉碱 deoxyharringtonine (7) 4 种; II-型羟基粗榧碱, 它只含羟基粗榧碱 hydroxycephalotaxine (8) 1 种; III-型去甲基粗榧碱, 只有去甲基粗榧碱 demethyl-cephalotaxine (9) 1 种; IV-型桥氧粗榧碱, 只含桥氧粗榧碱 drupacine (10) 1 种; V-型粗榧酮碱, 只含粗榧酮碱 cephalotaxinone (11) 1 种; VI-型去甲基粗榧酮碱, 只含去甲基粗榧酮碱 demethyl-cephalotaxinone (12) 1 种。

另一大类的生物碱为高刺桐类生物碱 homoerythrina type alkaloids, 这类生物碱共有 8 种。按其结构也可归并为 4 型, 即: VII-型台湾三尖杉碱, 其中含有台湾三尖杉碱 wilsonine (13) 和 3-表台湾三尖杉碱 3-epi wilsonine (14) 两种; VIII-型施汉墨碱 B, 含有施汉墨碱 B schelhammericine B (15)、3-表施汉墨碱 3-episichelhammericine (16) 和三尖杉属碱 VI cephalotaxus alkaloid VI (17) 3 种; IX-型施汉墨碱, 它包含施汉墨碱 schelhammericine (18) 和三尖杉属碱 II cephalotaxus alkaloid II (19) 和碱 III cephalotaxus alkaloid III (20) 3 种; X-型三尖杉碱, 只含三尖杉碱 cephalofortuneine (21) 1 种。

这两大类的生物碱在各个种中的分布情况如表 2。

表 2 各种生物碱在三尖杉属六个种中的分布

生 物 碱 类 别					植 物 种 类					
					三尖杉	粗榧	海南粗榧	日本粗榧	篦子三尖杉	台湾三尖杉
粗榧碱类生物碱	I-型粗榧碱类	非酯碱	(1)	粗榧碱	+	+	+	+	+	+
			(2)	3-表粗榧碱	+		+			
			(3)	乙酰粗榧碱	+		+	+		+
		酯碱	(4)	三尖杉酯碱	+	+	+	+	+	
			(5)	高三尖杉酯碱	+	+	+	+	+	
			(6)	异三尖杉酯碱	+		+	+		+
			(7)	去氧三尖杉酯碱	+		+	+		
	II-型羟基粗榧碱		(8)	羟基粗榧碱	+	+		+		+
	III-型去甲基粗榧碱		(9)	去甲基粗榧碱	+	+		+		
	IV-型桥氧粗榧碱		(10)	桥氧粗榧碱	+	+	+	+		+
	V-型粗榧酮碱		(11)	粗榧酮碱	+			+		
	VI-型去甲基粗榧酮碱		(12)	去甲基粗榧酮碱	+	+	+			
高刺桐类生物碱	VII-型台湾三尖杉碱		(13)	台湾三尖杉碱	+	+		+		+
			(14)	3-表台湾三尖杉碱	+	+		+		+
	VIII-型施汉墨碱 B		(15)	施汉墨碱 B				+		
			(16)	3-表施汉墨碱			+	+		
			(17)	三尖杉属碱 VI				+		
	IX-型施汉墨碱		(18)	施汉墨碱				+	+	
			(19)	三尖杉属碱 II				+		
			(20)	三尖杉属碱 III				+		
	X-型三尖杉碱		(21)	三尖杉碱	+					

从表 2 可以看出, 在这 21 种生物碱中, 只有粗榧碱类的 I-型粗榧碱 (1) 是各个种所共有的, 不仅如此, 从我们对不同产地、不同部位的各类样品检测中知道, 它的含量虽有变

化(占总碱含量的 40—80⁺%),但都是以主要的生物碱出现。就目前的分析结果看,属于五个种共有的生物碱有 3 个,它们都是粗榧碱类生物碱。属于四个种所共有的生物碱有 5 个。属于三个种共有的生物碱有 3 个。属于两个种共有的生物碱有 5 个。属于单种所有的生物碱有 4 个,它们都是高刺桐类的生物碱。

二、从生物碱的分布论有关种的相关性与种的区分问题

通过表 2 对有关种所含生物碱的对比分析,我们不难看出三尖杉 *Cephalotaxus fortunei*、粗榧 *C. sinensis* 和日本粗榧 *C. harringtonia* 之间,在生物碱的组分上有较大的相似性,例如:它们在第一大类的粗榧碱中,有 80% 几的结构型相似,有 60—80% 组分相同;在第二大类的高刺桐类生物碱中,也有一定的相似性。

海南粗榧与粗榧和三尖杉之间,在生物碱组成上,也有较多的相似,例如:它们在第一大类的粗榧碱类中,有近 60—70% 的结构型和 60—70% 的组分相同;但在第二大类的高刺桐类生物碱中,还没有出现相同的生物碱。

台湾三尖杉 *C. wilsoniana* 与粗榧、日本粗榧和海南粗榧 *C. hainanensis* 之间,也有较大程度的相似,例如:它们在第一大类的粗榧碱类中,也有近 60—70% 的结构型和近 60% 的组分相同;在第二大类的高刺桐类生物碱中,除海南粗榧之外,台湾三尖杉与另两个种也有一定的相同。

篦子三尖杉 *C. oliveri* 的生物碱,则不论是从粗榧碱类或高刺桐碱类的生物碱结构类型与组分上看,同其他种间的相似程度都小。

关于本属植物种的区分,早在 1924 年 Rehder 和 Wilson 在 Sargent 编辑的《Plantae Wilsonianae》中,把广布于我国的“粗榧”,仅仅当作“日本核果粗榧”¹⁾中的一个变种(*C. drupacea* S. & Z. var. *sinensis* Rehd. et Wils.) 对待。很长一段时间里,像 Pilger (1926)、Florin (1927)、Merrill 和 Groff (1930)、Handel-Mazzetti (1931)、郑万钧及 Baily (1933)、陈嵘 (1937)、Odashima 与 Tanaka (1940) 以及郝景盛和 Metcaff (1950) 等,在其各自的著作中都是沿用此名。由于粗榧的分布区域广,形态变异幅度较大,它同日本粗榧和海南粗榧之间,有着一系列的形态过渡,差别不太显明。直到 1953 年,李惠林在其《三尖杉属的新种和新变种》一文中^[34],才将“粗榧”这个类型提升为种。

海南粗榧也是李惠林在同一篇论文中,将分布于我国海南岛的一个类型确定为本种,其叶片质地较薄、基部呈圆截形、干后边缘略向下反曲、顶端急尖至渐尖。这个种云南也有分布。

根据目前的化学分析结果证明,粗榧、日本粗榧和海南粗榧三种之间,在生物碱组成上确实有较大的相似性,这点与早期的形态学分类观点接近。但是,从差异上看,这三个种间的区分还是比较明显的。例如,在日本粗榧中,它含有粗榧中所缺少的 I-型乙酰粗榧碱(3)和 V-型的粗榧酮碱(II)及多种高刺桐类的生物碱。海南粗榧除含有较高的三尖杉酯碱(4)和高三尖杉酯碱(5)外,并含有粗榧中未曾检出的 I-型、3-表粗榧碱(2)、乙酰粗榧碱(3);但是粗榧中含有的 II-型羟基粗榧碱(8)和 III-型的去甲基粗榧碱(9),以

1) 即日本粗榧 *C. harringtonia*。

及粗榧中含量较高的 VII-型 3-表台湾三尖杉碱(14)和台湾三尖杉碱(13),在海南粗榧中也未发现。从上述生物碱组成的不同,再联系到它们之间的形态和地理分布差别,我们同意李惠林对这三个种所作的处理。但应指出这是三个近缘种。

台湾三尖杉,仅产台湾。在生物碱的组成上,它与海南粗榧、粗榧和日本粗榧之间,也有较多的相似,但区别是明显的。它同粗榧类似,含有较高的台湾三尖杉碱(13)和 3-表台湾三尖杉碱(14),说明这两个种是有联系的。

三尖杉 *C. fortunei* 亦为本属中另一个分布较广的种,分布区大致和粗榧接近。这个种在形态上容易与其他种分开。从所含生物碱看,也是如此。突出之点,是它含有全部粗榧碱类的 12 种生物碱,其酯类碱的含量也较高,特别是含有较多的高三尖杉酯碱(5);与此相反,其高刺桐类的生物碱含量低。

篦子三尖杉的分布区较窄,这个种不论是从形态特征,还是从生物碱的组成上看,都与其他种有明显的区别。

三、从生物碱等方面的研究论有关种的演化关系

前已提及,在三尖杉属植物所含的两大类型生物碱中,只有粗榧碱类的 I-型粗榧碱(1)是 6 个种所共有的,并且都是作为主要的生物碱而存在。从化学上推断,粗榧碱类的其他各种生物碱都可由它转化产生。近年的研究已经证明,通过粗榧碱可以合成或半合成几种酯类生物碱;粗榧碱与粗榧酮碱(11)和桥氧粗榧碱(10)之间,也可以通过一定的化学方法使它们互相转化^[17, 32, 37, 41]。

关于这一大类的生物碱间的化学关系,以及它们在有关种中的分布差异见图 1。

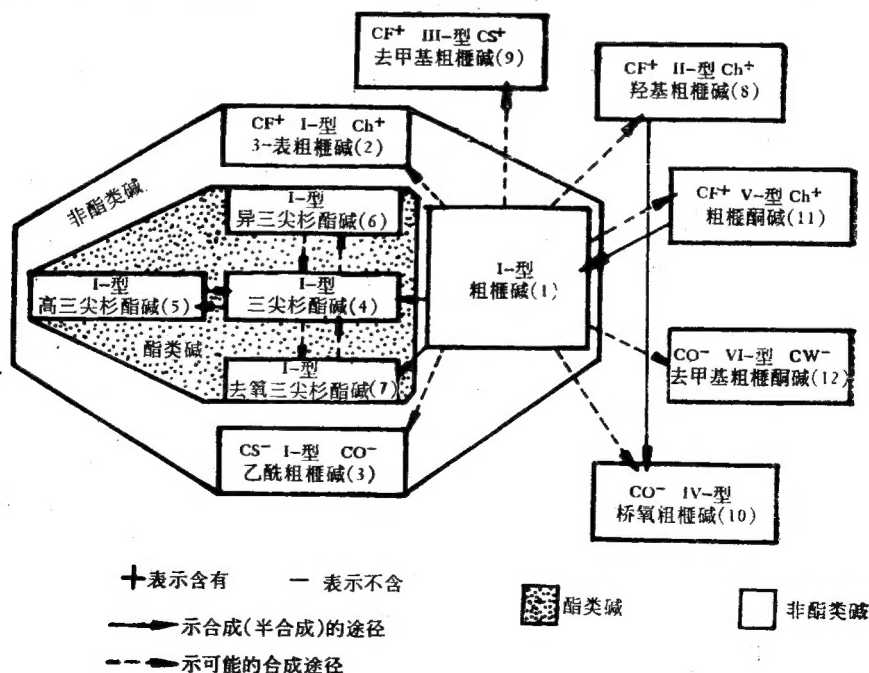


图 1 粗榧碱类生物碱间的化学关系及其在有关种中的分布差异

CF = 三尖杉; CS = 粗榧; Ch = 日本粗榧; CO = 篦子三尖杉; CH = 海南粗榧; CW = 台湾三尖杉

属于另一大类的高刺桐类生物碱,到目前还没有发现各个种所共有的生物碱。在化学上,本大类的各种生物碱也是可以互相转化的,近年已开始了生物合成途径的研究。关于这一大类的生物碱间的化学关系,以及它们在有关种中的分布差异见图 2。

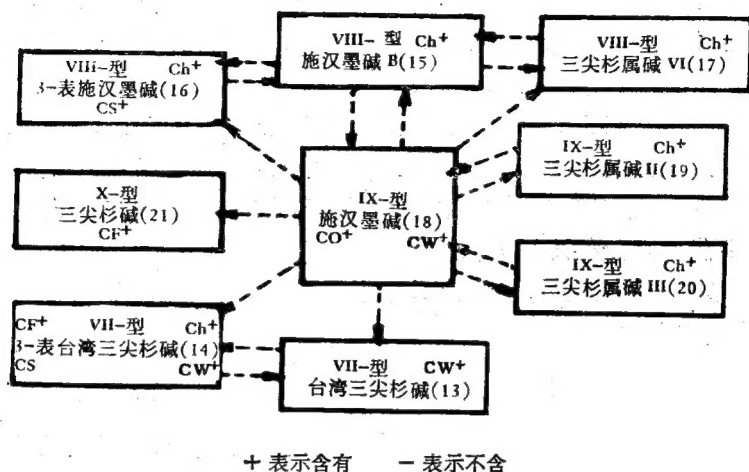


图 2 高刺桐类生物碱间的化学关系及其在有关种中的分布差异
CF = 三尖杉; CS = 粗榧; Ch = 日本粗榧; CO = 篦子三尖杉;
CH = 海南粗榧; CW = 台湾三尖杉

依据化学结构与生源研究推论,本属植物所含的两大类生物碱是同源的。这一假设已为近年的生物合成与 C^{14} -标记追踪试验研究得到了部分的证明。

概括 Powell^[41]、Parry 等人^[33,37,43]的研究表明,三尖杉属植物所含的两大类生物碱中,粗榧碱类的 I-型粗榧碱(1)和高刺桐类的 IX-型施汉墨碱(18) [或 VIII-型施汉墨碱 B(15)],可能是原由一个酪氨酸 A (tyrosine A) 和一个苯丙氨酸 B (phenylalanine B),先经过几步合成一个具有 C-型骨架的胺类化合物 (amine-C),再由这 C-型胺类化合物通过多步不同的化学步骤分别合成。属于这两大类的其他各种生物碱,也可由此途径,或由粗榧碱与施汉墨碱分别转化产生(图 3)。

三尖杉属植物主产我国,根据现存种类的地理分布推论,中国的西南部地区可能是本属的分布中心。由于这一地区的地史比较古老,气候温暖潮湿,现存的本属植物种类最多,分布也较集中;这一地带也是许多古老残遗的裸子植物,如水杉 *Metasequoia glyptostroboides* Hu et Cheng 和银杉 *Cathaya argyrophylla* Chun et Kuang 等的发现地区。

依据上述生物碱的化学与生源研究,并联系到这些生物碱在有关种中的地理分布情况,也可看出:粗榧碱类中的 II-型羟基粗榧碱(8)和 V-型的粗榧酮碱(11),除在广布的三尖杉中含有外,现仅在偏东北纬度较高地区分布的日本粗榧中检出;高刺桐碱类的 IX-型三尖杉属生物碱 II(19)和 III(20),以及 VIII-型的三尖杉属生物碱 VI(17)和施汉墨碱 B(15),也都是仅在偏北分布的日本粗榧中发现。而粗榧碱类中的 IV-型桥氧粗榧碱(10)和 VI-型的去甲基粗榧酮碱(12),又仅仅在偏南纬度分布的篦子三尖杉和台湾三尖杉中没有检测到;高刺桐碱类中的 VII-型台湾三尖杉碱(13)和 3-表台湾三尖杉碱(14),除在粗榧(前者还在三尖杉中)中分离到外,也仅在偏东南分布的台湾三尖杉中检出。此外,粗

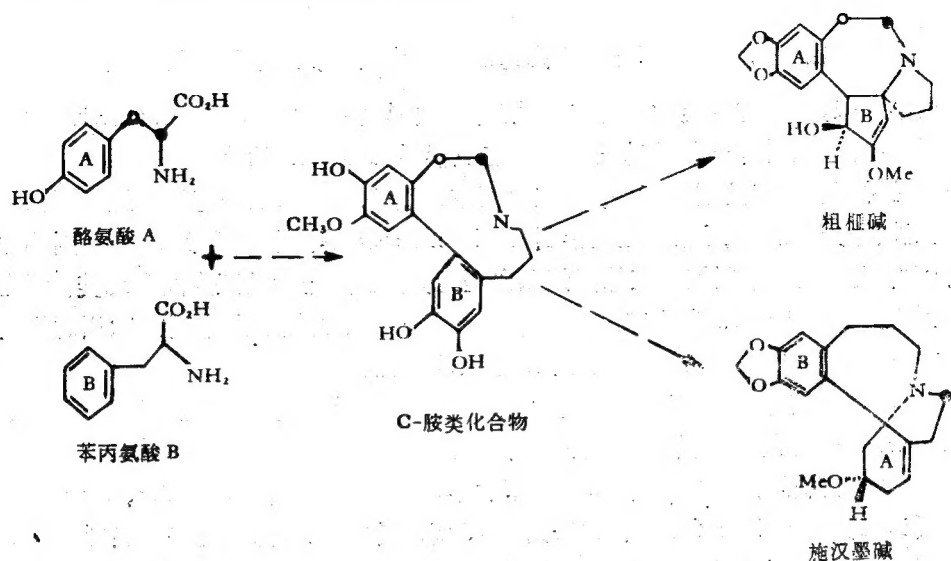


图3 粗榧碱与施汉墨碱的生源示意图

●示 (2-¹⁴C)-tyrosine 标记

榧碱类的 I-型乙酰粗榧碱 (3), 仅未在箬子三尖杉中检出; 而 III-型的去甲基粗榧碱 (9), 亦仅在三尖杉和粗榧中分离到。属于高刺桐碱类中的 VIII-型施汉墨碱 (18), 现亦仅在三尖杉、日本粗榧和台湾三尖杉中被检出。由此可见, 这些生物碱的存在与否, 除与种类有关外, 也是同这些种的地理分布、环境条件相联系的。

综合本属的生物碱化学、种的形态分类、地理分布与有关化石等资料推断, 粗榧可能是本属的一个古老代表种, 我国的西南部是本属的近代分布中心。由此中心向外辐射分布, 随着地理气候的变化, 向东北至日本, 有粗榧的近缘种日本粗榧出现; 向南至滇南和海南岛, 有粗榧的近缘种海南粗榧出现, 推测滇南的西双版纳三尖杉也属此; 向东南至台湾省, 则有近缘的台湾三尖杉出现。这一演化趋势我们也可以用图表示出来 (图 4)。

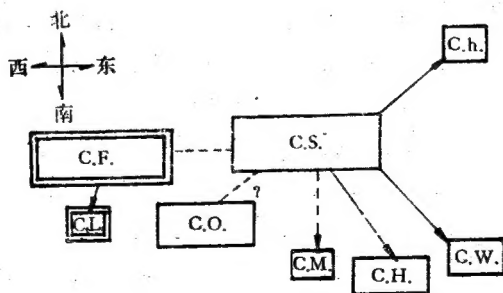


图4 三尖杉属植物种间演化示意图

C.F. = 三尖杉; C.S. = 粗榧; C.O. = 箬子三尖杉;
 C.h. = 日本粗榧; C.H. = 海南粗榧; C.W. = 台湾三尖杉;
 C.M. = 西双版纳三尖杉; C.L. = 贡山三尖杉。
 C.L. 是 C.F. 的近缘种类。
 C.h., C.M., C.H. 及 C.W. 是 C.S. 的近缘种类。

四、从生物碱等化学研究论三尖杉属植物在球果目中的地位

很早以来,传统的分类学研究就已认为,三尖杉属植物在球果目 Coniferales 中是独立的一群。过去的资料,一般认为这个属和红豆杉科 Taxaceae 的植物是起源于中生代三迭纪的中后时期。近年的国内考察,已在内蒙古、河南、湖南和西藏等地相继发掘出不少本属(近粗榧种)或近本属(如拟三尖杉属 *Cephalotaxopsis* 等)的化石标本,加上国外的有关报道^[7, 13],足以证明本属植物在侏罗纪和白垩纪,就已分布于欧亚大陆和北美,即当时的“劳亚大陆 Laurasian land”的广大地区了。以后随着大陆的变迁、海水、冰川的侵袭和气候上的演变,这个属的分布就逐渐缩小到今天的状况。

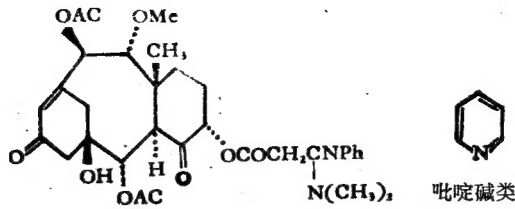
依据形态解剖和胚胎等多方面的研究表明,三尖杉属植物与红豆杉科和罗汉松科 Podocarpaceae 中的某些成员之间有许多类似之处,特别是在它的木材结构、花粉形态及胚胎等方面与红豆杉科比较接近。因此,不少早期的分类学者,如 Eichler、Sahni (1920)、Pilger (1926)、Buchholz (1920、1934)、Takhtajan (1953) 等,都是将三尖杉属置于红豆杉科之下,或与红豆杉科并列,同与罗汉松科置于球果目下的“Taxares”群中,以与本目中的另一大群“Pinares”区分开来。

五十年代以后,植物学者通过不少的研究,又发现三尖杉属植物与红豆杉科植物之间,在叶子的排列、小孢子叶的结构、胚珠的结构和着生,以及气孔带细胞的排列等方面都有显著差异。同时,还发现过去所认为的三尖杉属植物与红豆杉科植物间的某些共有特征,象胚胎发育、不具风媒的花粉结构、以及木质部管胞的三次螺纹增厚等等,在松柏科 Pinaceae 的一些属种中,如云杉属 *Picea*、黄杉属 *Pseudotsuga* 和柏木属 *Cupressus* 的有些成员中也有出现……。所以,后来 Florin (1954、1955、1958) 综合了多方面的研究成果,特别是根据对红豆杉科的胚胎资料研究,提出红豆杉科应上升为一个独立的目。与此同时,他仍把三尖杉属作为一单属科,和罗汉松科同归在原来的球果目中。不少学者支持他的论点。

近年来(1975),Keng^[13] 研究了产于南半球的罗汉松科的 *Phyllocladus* 属的形态,并探讨了它的进化问题,他指出:红豆杉科与罗汉松科之间的复杂关系,可能是通过 *Phyllocladus* 的联系,而三尖杉科与红豆杉科间的关系,又是通过穗花杉 *Amentotaxus* 而联系的。所以他仍偏向于早期 Buchholz 等人的观点,认为三尖杉科,红豆杉科和罗汉松科,再加上他新立的 *Phyllocladaceae* 同属于球果目下的一个亚目 *Taxineae*。

我们根据生物碱的研究知道,在裸子植物中富含生物碱的科属植物并不很多。麻黄科 *Ephedraceae* 植物是富含生物碱的,药用麻黄碱就是从中提取的。除此之外,在裸子植物中富含生物碱的就要算三尖杉科和红豆杉科(属)了。近年还报道,已在罗汉松科的某些成员中检测到生物碱,这样一来,似乎就象 Buchholz 等^[19]所划分的那样,在球果目中的“Taxares”群中的三个科都是含有生物碱的。与此对照,在“Pinares”群中,除少数属种外,则大部分是不含或少含生物碱的。即使在这后一群中的个别属种中发现有生物碱,从其化学结构特征与类型看,也是和三尖杉科与红豆杉属的生物碱绝然不同,属简单的吡啶碱类 pyridine groups 生物碱(图 5)。

另一方面,属于“Pinares”群中的绝大部分科属植物,又都是富含树脂和萜类化合物



紫杉碱

图5 紫杉碱和吡啶碱类的结构

的,这类化合物在“Taxares”群中的三尖杉科、红豆杉科和罗汉松科的植物中,其含量显著减少。

有趣的工作是磯井広一郎的关于球果目中大多数科属植物的叶蜡分析结果^[12],他指出,在本目中的“Pinares”群中的大多数科属植物,除落叶性的树种外,其叶蜡均属 *estolides* 类型;而在“Taxares”群中的红豆杉科、罗汉松科(估计三尖杉科也是)中,其叶蜡则属 *nonestolides* 类型。

又据沢田德之助等的研究报道^[10],在三尖杉属、红豆杉属、榧属和罗汉松科的某些属种中,含有原始性的卡雅黄酮 *kayaflavone*、穗花杉黄酮 *amentoflavone* 和银杏黄酮 *ginkgetin* 等多种双黄酮类化合物。这类化合物在松柏科中,特别是一些较进化的科属中是不存在或极少存在的。

由此看来,三尖杉科与红豆杉科和罗汉松科植物之间,除形态解剖等方面有许多共同点外,在植物化学组成上也有许多类似的地方。

还应指出,在三尖杉属(科)植物中所含的两大类生物碱中,粗榧碱类的生物碱是属(科)的主要生物碱。这类生物碱到目前为止,还没有在其他科属的植物中发现过。因此,可以认为,这类生物碱是三尖杉属(科)所特有的。类似的情况是在红豆杉属植物中所分离到的生物碱,主要的又都是属于紫杉碱类的生物碱,这类生物碱的结构与粗榧碱类不同,有它自己的生源途径,同时,也没有在其他科属的植物中发现过。因此,可以说,这类生物碱是红豆杉科所特有的。除此之外,在三尖杉属(科)植物中所分离到的另一类的高刺桐类生物碱,在红豆杉属(科)的植物中也没有发现。同时,在红豆杉属植物中分离到的另一类假麻黄碱 *pseudoephedrine*,我们在三尖杉属(科)的植物中也没有检测到。所以,可以认为这两个属(科)在生物碱的组成类型上没有关系。但这两属植物各自含有的粗榧碱类和紫杉碱类的生物碱,在结构上是比较复杂的,前者带有一个七元环,后者含有一个八元环。这两类生物碱是这两属(科)长期进化的代谢产物,可以看作是比较古老的生物碱类型。

三尖杉属(科)植物是东亚特产。现今的主要分布区在中国,它广布于秦岭以南;东北向东达日本,向南分布到越南和缅甸,向西南止于印度北部。红豆杉科植物,目前主要分布在菲律宾、印度尼西亚及新喀里多尼亚岛。我国也有不少特产属种。仅少数分布于欧亚和北美。罗汉松科,则主要分布在南半球,只有少数属种分布到南亚和东亚。这三个科(属)的分布区是不相同的。

综上所述,我们认为,三尖杉属植物在广义的球果目中,应成立为一个独立的科。关于它在球果目中的地位,以及它与其他科、目之间的关系,从目前所掌握的有关生物碱及

其他化学资料来看,我们偏向于早期 Sahni、Buchholz 和近年 Keng 等的观点,在球果目中似乎确实存在着包括有红豆杉科、三尖杉科和罗汉松科在内的“Taxares”或 Taxineae 亚目,和另一个包括其他科在内的“Pinares”或 Pinineae 亚目这两大自然群。

结 论

通过上述综合分析研究得出以下结论:

1. 以化学成分作为区分物种与探索种间、属间或科、目之间关系的参考性状,应是该种或属、科的那些长期进化的代谢产物,特别是那些能够反映其特点的专有或共有的化合物。三尖杉属植物的生物碱符合上述特点,因此,可以作为分种和探索种间、科间亲缘关系的一个参考性状。

2. 本属植物中的粗榧 *C. sinensis* (看来三尖杉和篦子三尖杉也是)是本属较古老的代表种。而日本粗榧 *C. harringtonia*、海南粗榧 *C. hainanensis* 和台湾三尖杉 *C. wilsoniana* (估计西双版纳三尖杉 *C. mannii* 也是),不论是形态特征或生物碱的化学组成,都说明它们和粗榧有较近的亲缘关系。

3. 中国西南部是本属的现代分布中心,也是当前粗榧、三尖杉和篦子三尖杉的集中地区。可能由此中心向外辐射分布,随着地理和气候的变化,向东北延伸至日本,有粗榧的近缘种日本粗榧出现,向南至滇南和海南岛,有西双版纳三尖杉和海南粗榧出现,向东南到台湾,则有台湾三尖杉出现。

4. 三尖杉属植物在广义球果目中,是否应上升为科或目的问题,学者曾有不同意见,但是一般都承认本属植物是一个独立的自然群。现在根据生物碱的化学研究进一步证实,它有理由作为一个独立的科。

5. 本属(科)在球果类群中与其他科、目间的关系,分类学者也是有争论的。根据对于本属(科)的生物碱研究和目前所掌握的有关化学资料来看,不能说明 Florin 将本属(科)与红豆杉科分开并置于狭义的球果目——即松柏类群之中的观点,而是趋向于早期 Sahni、Buchholz 以及近年 Keng 的论点。认为三尖杉属(科)植物,其木材结构、花粉和胚胎等特征,都接近于红豆杉科,就象 Buchholz 早期所指出的那样,在广义的球果目中,存在着包括有红豆杉科、三尖杉科和罗汉松科在内的“Taxares”(或 Taxineae 亚科)群。

6. 根据本属植物的生物碱研究结果,三尖杉 *C. fortunei*、篦子三尖杉 *C. oliveri* 与海南粗榧 *C. hainanensis* 的含酯碱量较高,均可作为提制抗癌有效酯碱的原料来源。其中三尖杉的资源最为丰富,以在秋冬季节选择较大的树木和枝干采伐为宜。

7. 从不同产地的样品分析结果看,西南和中南地区均可作为今后发展培植药源的主要基地。

参 考 文 献

- [1] 中国科学院植物研究所, 1972, 中国高等植物图鉴, 科学出版社。
- [2] 郑万钧等, 1978, 中国植物志, 第七卷, 裸子植物, 科学出版社。
- [3] 塔赫他间(中国科学院植物研究所译) 1963, 高等植物, 科学出版社。
- [4] 华北地质科学研究所五室, 1976, 古生物学报, 15(2) 165。
- [5] 三尖杉研究协作组, 1975, 中华医学杂志, 10:772。
- [6] 中国医学科学院药物研究所, 1976, 化学学报, 34:283。

- [7] 马广恩等, 1977, 化学学报, **35**:201. 1978, 化学学报, **36**:129.
- [8] 张凤仙等, 1978, 植物学报, **2**:122.
- [9] 刘米达夫等, 1956, 药学杂志(日)**76**(5):611.
- [10] 沢田德之助, 1958, 药学杂志(日)**78**(9):1023.
- [11] 浅田昌三, 1973, 药学杂志(日)**93**(7):916.
- [12] 磯井広一郎, 1958, 药学杂志(日)**78**(7):814.
- [13] 古川宏, 1976, 药学杂志(日)**96**(11):1373.
- [14] Abraham, D. J. et al. 1969. *Tetrahedron Lett.* **46**: 4085.
- [15] Arnold, C. A. 1947. In *An Introduction of Paleobotany*. McGraw-Hill Book Company Inc. New York.
- [16] Banks, H. P. 1970. *Biol. Rev.* **45**: 451.
- [17] Battersby, A. R. et al. 1975. *Tetrahedron Lett.* **39**: 3419.
- [18] Benson, L. 1957. *Plant Classification: Gymnosperms*. 487—516. D. C. Heath and Company Boston.
- [19] Buchholz, J. T. 1920. *Amer. Jour. Bot.* **7**: 125.
——— 1926. *Bot. Gaz.* **81**: 55.
——— 1933. *Bull. Torr. Bot. Club.* **52**: 311.
——— 1948. *Bot. Gaz.* **110**: 80.
- [20] Chamberlain, C. J. 1957. *Gymnosperms, Structure and Evolution*. Univ. Chicago Press, Chicago, N. Y.
- [21] Chowdhury, C. R. 1962. *Phytomorphology* **12**(3): 313.
- [22] Dallimore, W. and A. B. Jackson 1966. *A Handbook of the Coniferae and Ginkgoaceae*. 4th Ed. (revised by S. G. Harrison). St. Martin's Press, New York.
- [23] Doyle, J. 1963. *Proceedings of the Royal Irish Academy* **62B**(3): 181—216.
- [24] Erdtman, G. 1965. *Pollen and Spore Morphology/Plant Taxonomy; Gymnospermae, Bryophyte*. Stockholm, Almqvist & Wiksell.
- [25] Fitzgerald, J. S. et al. 1969. *Aust. J. Chem.* **22**: 2187.
- [26] Florin, R. 1948. *Bot. Gaz.* **110**: 31.
——— 1954. *Bot. Rev.* **29**: 367.
——— 1958. *Acta Horti Bergiani* **17**: 257.
——— 1963. *ibid*, **20**: 121.
- [27] Hu, S. Y. 1964. *Taiwania* **10**: 29.
- [28] I. H. Y. H. Su. 1957. *J. Taiwan Pharm. Assoc.* **9**: 5.
- [29] Hegnauer, R. 1965. *Lloydia* **28**(4): 267.
- [29a] Harborne, J. B. (ed.) 1970. *Phytochemical Phylogeny*. Acad. Press, London and New York.
- [30] Kausik, S. B. 1977. *Phytomorphology* **27**(2): 146.
- [31] Keng, H. 1974. *Ann. Bot.* **38**: 757.
——— 1975. *Taxon* **24**(2/3): 289.
- [32] Langlois, N. et al. 1970. *Bull. Soc. Chem. (Tr.)* 3536.
- [33] Leoté, E. et al. 1974. *Phytochem.* **43**: 1853.
- [34] Li H. L. 1953. *Lloydia* **16**(3): 162.
- [35] Mikolajczak, K. L. et al. 1972. *Tetrahedron* **28**: 1995.
——— 1974. *J. Pharm. Sci.* **63**: 1280.
- [36] Miller Jr, C. N. 1977. *Bot. Rev.* **43**(21): 217.
- [37] Parry, R. J. and J. M. Schwab 1973. *Lloydia* **40**(1): 27.
——— 1975. *J. Amer. Chem. Soc.* **97**: 2555.
——— 1977. *ibid*, **99**: 2368.
- [38] Paudler, W. W. et al. 1963. *J. Org. Chem.* **28**(9): 2194.
- [39] Paudler, W. W. and T. McKay. 1973. *J. Org. Chem.* **38**(11): 2110.
- [40] Pilger, R. 1926. *Gymnospermae*, in "Engler A. und Prantl K.'s Die Naturl. Pflanzenf. Band 13", 121.
- [41] Powell, R. G. et al. 1969. *Tetrahedron Lett.* **46**: 4085.
——— 1970. *ibid*, **11**: 815.
——— 1972. *Phytochem.* **11**(1): 1462; (11). 3317.
——— 1972. *J. Pharm. Sci.* **61**(8): 1227.
——— 1973. *Phytochem.* **12**(12): 2887.

- Powell, R. G. et al. 1974. *J. Org. Chem.* **39**(5): 675.
- [42] Rendle, A. B. 1953. *The Classification of Flowering Plants* (2d), 75—116. Cambridge.
- [43] Semmelhack, M. F. et al. 1972. *J. Amer. Chem. Soc.* **94**: 8629.
- [44] Singh, H. 1961. *Phytomorphology* **11**(1+2): 153.
- [45] Sporne, K. B. 1965. *The Morphology of Gymnospermae*, Hutchinson Univ. Library London.
- [46] Trivedi, B. S. and D. K. Singh. 1966. *Structure and Reproduction of Gymnosperms*. Shashidher Malaviya Prakashan (India).
- [47] Walker, W. J. 1974. *Comparative Pollen Morphology and Phylogeny of the Ranalean Complex*, in 'Origin and Early Evolution of Angiosperms'. (C. B. Beck ed.). Columbia Univ. Press, America.
- [48] Wall, M. E. 1954. *J. Amer. Pharm. Assoc.* **43**: 505.
- [49] Weinstein, B. and A. R. Craig 1976. *J. Org. Chem.* **41**: 815.
- [50] Weinerb, S. M. et al. 1975. *J. Amer. Chem. Soc.* **97**(7): 2503.

A STUDY OF THE ALKALOIDS IN CEPHALOTAXUS AND THEIR BEARING ON THE CHEMOTAXONOMIC PROBLEMS OF THE GENUS

CHU TAI-PING

(Institute of Botany, Academia Sinica)

ABSTRACT

The family *Cephalotaxaceae* contains so far known only 1 genus with 8 species and possibly 2—3 varieties mostly native in China.

In recent years, some ester alkaloids of *Cephalotaxus* have been shown significant activity in a variety of experimental leukemia systems. 6 species (including varieties) of the genus have been investigated for their alkaloids.

The detected alkaloids in *Cephalotaxaceae* plants, from the chemotaxonomic point of view, may be of some significance to the plant systematics. Our present study has indicated that:

(1) The species *C. sinensis* and *C. fortunei* (*C. oliveri*?) are chemically considered to be more primitive than others, while *C. harringtonia*, *C. hainanensis* and *C. wilsoniana* (including *C. mannii*?) seem to be derived.

(2) Chemical evidence has suggested that the genus *Cephalotaxus* be accorded a family rank.

(3) On the basis of morphology, anatomy, embryogeny, geographical distribution etc., the recent findings in the chemistry of *Cephalotaxaceae* support the inclusion of *Cephalotaxaceae*, *Taxaceae* and *Podocarpaceae* in *Taxineae* of *Coniferales*.

(4) *C. fortunei*, *C. hainanensis* and *C. oliveri* (*C. harringtonia*) contain richer ester alkaloids than other species of the genus. *C. fortunei* which has a wide distribution and great amount in many provinces of China, may prove to be a good new resource for antitumor medicine.